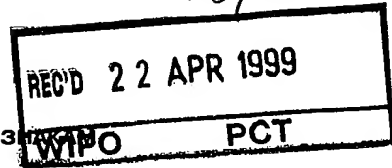


RU 98/00415



ESKV



РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ
(РОСПАТЕНТ)

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ

рег.No 20/14-102(2)

22 марта 1999 г

СПРАВКА

Федеральный институт промышленной собственности Российского Агентства по патентам и товарным знакам настоящим удостоверяет, что приложенные материалы являются точным воспроизведением первоначального описания, формулы и чертежей (если имеются) заявки на выдачу патента на изобретение N 98103709, поданной в феврале месяце 24 дня 1998 года.

Название изобретения: Оптический поляризатор.

Заявитель (и): МИРОШИН Александр Александрович.

Действительный авторы: ХАН Ир Гвон,
ВОРОЖЦОВ Георгий Николаевич,
ШИШКИНА Елена Юрьевна,
МИРОШИН Александр Александрович,
КАРПОВ Игорь Николаевич.



PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Уполномоченный заверить копию
заявки на изобретение

Г.Ф.Востриков
Заведующий отделом

Оптический поляризатор

Изобретение относится к оптике, а именно, к оптическим поляризаторам света, которые могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые оптические поляризаторы могут быть также использованы в производстве жидкокристаллических дисплеев и индикаторов.

Поляризаторы света, преобразующие естественный свет в поляризованный, являются одним из необходимых элементов современных устройств отображения информации на жидких кристаллах (ЖК), системах контроля и световой блокировки.

Используемые в настоящее время поляризаторы представляют собой ориентированную одноосным растяжением полимерную пленку, окрашенную в массе органическими красителями или соединениями иода. В качестве полимера используют в основном поливиниловый спирт (ПВС) [1].

Поляризаторы на основе ПВС, окрашенного иодом, имеют высокие поляризационные характеристики и находят широкое применение в производстве жидкокристаллических индикаторов для экранов, часов, калькуляторов, персональных компьютеров и т.п.

В то же время высокая стоимость и низкая термостойкость поляризаторов на основе ПВС не позволяют применять их в производстве товаров массового потребления, в частности при изготовлении многослойных стекол и пленок для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры.

Аналогом заявляемого оптического поляризатора является оптический поляризатор, представляющий собой подложку с нанесенным на нее молекулярно ориентированным слоем дихроичного материала, способного к образованию нематической фазы [2].

Для получения поляризующей свет пленки дихроичный материал наносят в виде истинного раствора на непроницаемую поверхность подложки, которой предварительно придается анизотропия за счет механического натирания с помощью различных материалов (кожа, бумага, ткань и др.). В процессе последующего частичного испарения растворителя раствор дихроичного материала проходит через стадию нематического жидкокристаллического состояния, во время которого под влиянием анизотропии поверхности происходит ориентация молекул дихроичного материала. При испарении остаточного

растворителя в контролируемых условиях, предотвращающих разориентацию, на поверхности подложки образуется молекулярно-ориентированная поляризующая пленка, состоящая из параллельно расположенных и ориентированных в одном направлении молекул дихроичного вещества, в качестве которого были использованы дихроичные красители [2].

Аналогичного типа оптический поляризатор [3] представляет собой поляризующую пластину, которую изготавливают при нанесении раствора некоторых азо-красителей на предварительно натертую поверхность подложки с последующей сушкой.

Оптические поляризаторы [2] или [3] имеют более высокую термостойкость по сравнению с поляризатором на основе поливинилового спирта, поскольку молекулярно ориентированная пленка красителя обладает высокой термостабильностью и может быть сформирована на таких стойких материалах как, например стекло.

К числу недостатков оптических поляризаторов [2] или [3] следует отнести прежде всего недостаточную поляризующую способность и невысокий контраст, а также необходимость предварительной ориентации подложки за счет многократного натирания, реализация которого в промышленном масштабе представляет значительные сложности.

Наиболее близким по технической сущности является оптический поляризатор, представляющий собой подложку с нанесенной на нее тонкой пленкой молекулярно упорядоченного слоя красителей, представляющих собой сульфокислоты или их неорганические соли азо- и полициклических соединений или их смеси общей формулы (I):

{Хромоген} (SO₃M)_n где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- М - H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, NH₄⁺;

которые способны к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, что позволяет получать на их основе стабильные лиотропные жидкие кристаллы (ЛЖК) и композиции на их основе [4].

Для изготовления известного оптического поляризатора [4] на поверхность подложки наносят ЛЖК красителя при одновременным механическим ориентированием с последующим испарением растворителя. При этом на поверхности подложки образуется тонкая пленка молекулярно упорядоченного слоя красителя - поляризующее покрытие (ПП), способное поляризовать свет.

Оптический поляризатор [4] обладает наряду с высокой термо- и светостойкостью более высокой поляризационной эффективностью по сравнению с оптическими поляризаторами [2] или [3], поскольку способ ориентации, основанный на механическом упорядочении

ЛДЖК является более эффективным способом для создания молекулярной упорядоченности красителя, находящегося в нематическом жидкокристаллическом состоянии, по сравнению с влиянием поверхностной анизотропии.

Основным недостатком поляризатора [4] является все же относительно низкая поляризационная эффективность (дихроичное отношение), которой недостаточно для использования поляризаторов для изготовления жидкокристаллических устройств высокого разрешения. Одной из причин этого является неоднородность свойств по площади, обусловленная разнотолщинностью ПП, а также наличием зон разориентации и микродефектов, возникающих в результате процессов микрокристаллизации в процессе удаления растворителя после нанесения ЛДЖК на основе красителей (I) на поверхность подложки.

Задачей настоящего изобретения является улучшение поляризационных характеристик, в частности дихроичного отношения поляризаторов по сравнению с известными на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, а также расширение ассортимента красителей, пригодных для изготовления высокоэффективных оптических поляризаторов.

Поставленная задача решается благодаря использованию при изготовлении оптического поляризатора в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя, сформированного из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, общей формулы (II):

$(M_1^+ OX'^-)_m [M_1^+ OX'-(CH_2)_p-Z]_g \{Xромоген\} [-Z-(CH_2)_p-XO^- M^+]_f (-XO^- M^+)_n$, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;

- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;

- $p = 1 - 10$;

- $f = 0-9$; $g = 0-9$;

- $n = 0-9$, $m = 0-9$,

- $n + f = 1-10$; $m + g = 1-10$;

- $X, X' = CO, SO_2, OSO_2, PO(OM^+)$;

- $M \neq M_1, M, M_1 = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.; органический катион типа $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$ где $R, R', R'', R^* =$ алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5CH_2$, замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2-$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$;

гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-алкилимидазолиния, N-алкилтиазолиния и т.п.;
или их смесей.

В качестве красителя заявляемый оптический поляризатор может содержать красители, выбранные из класса: азокрасителей, антрахиноновых, полициклических (кубовых), индигоидных и др., относящиеся в свою очередь к разряду прямых, активных, кислотных, металлокомплексных и т.п.

По крайней мере один дихроичный анионный краситель может быть выбран из ряда:

- красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, например сульфокислот производных индантрона, сульфокислот производных симметричных дифенилдиимидов и дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилена и антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, прямой желтый светопрочный О [4] и т.п.;
- прямых красителей, например, бензопурпурин 4Б (С.И. 448), С.И. прямой оранжевый 26, С.И. прямой красный 48 или 51, С.И. прямой фиолетовый 88, С.И. прямой синий 19 и др.;
- активных красителей (триазиновые, винилсульфоновые или Проционы Т), например, С.И. активный красный 1, С.И. активный желтый 1, С.И. активный синий 4 и др.;
- кислотных красителей, например, различные производные броминовой кислоты, кислотный ярко-красный антрахиноновый Н8С, ярко-синий антрахиноновый, кислотный зеленый антрахиноновый Н2С, кислотный зеленый антрахиноновый Н4Ж, С.И. кислотный красный 138, С.И. кислотный желтый 135, С.И. кислотный красный 87, С.И. кислотный черный 1 и др.;
- из ряда сульфокислот полициклических красителей, например, несимметричных фенилимидов и бензимидазолов нафталин-1,4,5,8-, перилена и антантрон-3,4,9,10-тетракарбоновых кислот, дисульфокислоты производных индиго, тиюиндиго или хинакридона [5] и другие сульфокислоты на основе кубовых красителей и пигментов;
- люминесцентных красителей.

Таким образом, заявляемый оптический поляризатор представляет собой подложку с нанесенным на нее по крайней мере одним поляризующим покрытием (ПП), сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, которые могут обеспечивать поляризацию не только в видимой части спектра, но и в УФ области, а также ближней ИК области. В случае использования дихроичных красителей, с поглощением только в УФ области, ПП могут быть использованы в качестве фазозадерживающих слоев.

ПП представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, в котором плоскости хромофорных систем молекул дихроичного красителя и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации, либо под воздействием электростатических, магнитных или электромагнитных полей.

Существенным отличием настоящего изобретения является то, что оптический поляризатор содержит в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы.

В отличие от красителей, используемых для изготовления известного поляризатора [4], применение смешанных солей позволяет регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс с молекуле дихроичного анионного красителя, что имеет большое значение для образования лиотропной жидкокристаллической (ЛЖК) фазы. Так, создание определенного гидрофобно-гидрофильного баланса является одним из условий образования из таких молекул красителя надмолекулярных агрегатов, при достижении определенной концентрации которых раствор переходит в упорядоченное жидкокристаллическое состояние.

Особенно сильное влияние на гидрофильно-гидрофобный баланс наблюдается при использовании в качестве одного из катионов органического иона. За счет этого удается получать стабильные лиотропные жидкокристаллические фазы и для растворов красителей, которые в виде симметричных солей или кислот не способны к образованию ЛЖК фазы.

Помимо воздействия на гидрофильно-гидрофобный баланс природа катиона оказывает сильное влияние на растворимость дихроичных анионных красителей в различных растворителях, что в свою очередь безусловно влияет и на размер агрегатов, и на процесс образования ЛЖК фазы.

Таким образом, варьирование двух факторов - гидрофильно-гидрофобного баланса и растворимости и растворимости смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы позволяет регулировать как процесс образования, так и тип ЛЖК фазы. От этого в свою очередь зависит и степень молекулярной упорядоченности и, следовательно поляризационные характеристики ПП, образуемого после нанесения ЛЖК композиции на поверхность подложки с последующим удалением растворителя.

Перечисленные особенности позволяют:

- во-первых, значительно расширить круг красителей, которые могут быть использованы для изготовления оптических поляризаторов на основе поляризующих покрытий;
- во-вторых, улучшить поляризационные характеристики, в частности увеличить дихроичное отношение оптических поляризаторов по сравнению с известными на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

Для обеспечения необходимых физико-механических, адгезионных, выравнивающих, пленкообразующих и др. свойств, по крайней мере одно поляризующее покрытие оптического поляризатора дополнительно может содержать модификатор, в качестве которого могут быть гидрофильные и/или гидрофобные полимеры различного типа, включая жидкокристаллические, кремнийорганические; пластификаторы и лаки, включая кремнийорганические, а также неионогенные поверхностно-активные вещества. Введение модификатора, которое может быть осуществлено как на стадии образования ЛЖК фазы, так и за счет обработки уже полученного ПП, позволяет также уменьшить рассеяние света, которое возможно из-за наличия микродефектов в поляризующем покрытии.

Принцип действия предлагаемого оптического поляризатора основан на том, что неполяризованный свет при прохождении через ПП частично поглощается хромофорной системой красителя. При этом через ПП проходит только та часть световых волн, в которых направление колебаний электрической составляющей электромагнитного поля перпендикулярно дипольному моменту оптического перехода (рис. 1).

Использование в качестве поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя сформированного из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы позволяет получать оптический поляризатор:

- в котором по крайней мере одно поляризующее покрытие состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации;
- который является многослойным и содержит по крайней мере два нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации разных слоев могут не совпадать;
- который между поляризующими покрытиями дополнительно содержит слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов;

- который между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, который может быть сформирован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров;
- который между подложкой и по крайней мере одним поляризующим покрытием дополнительно содержит диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.
- который в качестве подложки содержит двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

Применение смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, для формирования поляризующего покрытия при изготовлении заявляемого оптического поляризатора позволяют использовать также как и для известного поляризатора [4] типовое оборудование для нанесения различных покрытий, например установки лакокрасочной промышленности, а также полиграфическое оборудование различных типов, включая установки для флексопечати.

С помощью смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть изготовлены оптические поляризаторы, представляющее собой подложку с нанесенным на нее ПП, состоящим из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации. То есть направление поляризации может меняться произвольным образом на поверхности подложки, что позволяет получать таким образом поляризационные рисунки с различным направлением поляризации каждого фрагмента.

Для изготовления таких оптических поляризаторов может быть использован следующий метод: с помощью печати (флексо-, трафаретной, высокой или глубокой) на ПП с однородным направлением вектора поляризации наносят рисунок в виде слоя водонерастворимого лака необходимой формы. После отверждения лака незащищенный слой ПП смывают подходящим растворителем (вода или смесь воды с органическим растворителем). Затем на подложку вновь наносят ПП, которое может отличаться цветом и направлением вектора поляризации от закрепленного лакового слоя ПП. После этого вновь наносят слой лака требуемой формы, который при этом оставляет незащищенным предыдущий рисунок. После отверждения с последующей промывкой растворителем получают поляризационный рисунок, в котором участки отличаются и цветом, и направлением вектора поляризации.

С помощью различных способов многовалковой печати могут быть многоцветные поляризационные рисунки по методу "roll-to-roll".

Использование вместо лака различных клеев позволяет изготавливать оптический поляризатор в виде самоклеющихся поляризационных пленок, а также при нанесении слоя клея на ПП в виде рисунка с последующим переносом получать оптический поляризатор на любой поверхности, что может быть использовано как при производстве ЖК индикаторов с внешним расположением поляризаторов, так при различных видах защиты товарных знаков или для получения всевозможных цветовых эффектов, например, в рекламе. При изготовлении оптического поляризатора по клеевой технологии возможен и метод обратного переноса: нанесение слоя клея необходимой формы на требуемую поверхность, наложении пленки с нанесенным на нее ПП на клей и отрыв. С поверхности пленки на требуемую поверхность будет удаляться слой ПП, соответствующий только форме клеевого слоя.

Применение смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, позволяет также реализовать технологию послойного нанесения ПП. При этом могут быть получены оптические поляризаторы, состоящие из нескольких нанесенных друг на друга ПП, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.

Последующее ПП того же красителя или другого может быть нанесено непосредственно на предыдущее ПП или на промежуточный слой из прозрачного материала, который может быть либо бесцветным либо окрашенным. При этом направление вектора поляризации следующего ПП может меняться произвольным образом относительно направления осей поляризации предыдущего ПП.

Таким образом могут быть получены оптический поляризатор, который между ПП может дополнительно содержать слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.

При вращении плоскости поляризованного света в оптическом поляризаторе может происходить просветление одних участков и окрашивание других (в случае монохромных оптических поляризаторов, в которых разные участки одного цвета имеют различное направление вектора поляризации). В случае использования разных красителей при вращении плоскости поляризованного света будет происходить либо исчезновение окрашенного в разные цвета рисунка (в случае, когда участки разного цвета имеют одинаковое направление вектора поляризации), либо последовательное исчезновение участков разного цвета, отличающихся направлением вектора поляризации. В случае

многослойных ГП и особенно с применением промежуточных прозрачных окрашенных материалов количество вариантов возрастает.

Перечисленные примеры оптических поляризаторов представляет интерес при создании специальных цветовых эффектов (реклама, шоу-бизнес), для защиты товарных знаков и ценных видов бумаг и т.д.

Для формирования ГП с помощью концентрированных растворов смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть использованы также методы, применяющиеся для получения полимерных пленок, например, плоскощелевой экструзии, полив и др.

При формировании ГП в качестве дополнительного ориентирующего воздействия могут быть использованы магнитные, электромагнитные и электростатические поля, которые могут применяться в случаях, когда время нанесения не ограничено или для изготовления ДПС используются разбавленные растворы органических солей дихроичных анионных красителей по методу [2].

Выбор способа нанесения определяется также и типом подложки, в качестве которой может быть твердая плоская, сферическая или цилиндрическая, прозрачная или отражающая поверхность органического или неорганического стекла, силикатного стекла с напыленным полупроводниковым слоем, пластины кремния с напыленным слоем алюминия.

На поверхности подложки перед нанесением ГП может быть сформирован ориентирующий слой по технологии, используемой для нанесения ориентирующих слоев при изготовлении жидкокристаллических ячеек [6].

Таким образом может быть изготовлен оптический поляризатор, который между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, сформированный как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.

Поверхность подложки при формировании ГП дополнительно может быть также модифицирована с помощью различных подслоев, в том числе и оптически активных, например диффузно отражающих, двулучепреломляющих или фазозадерживающих покрытий. Таким образом получают оптический поляризатор, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержат диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.

При использовании в качестве подложки четвертьволновой двулучепреломляющей пластины или пленки, например из поливинилового спирта или полиэтилентерефталата, и нанесении ГП под углом 45° к основной оптической оси подложки может быть изготовлен

циркулярный поляризатор (рис.2, а и б - направление обычного и необычного лучей соответственно, n - направление вектора поляризации ПП).

При формировании ПП с помощью смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, на полимерных пленках (полиэтилентерефталат, поликарбонат, триацетилцеллюлоза, другие прозрачные пленочные материалы) могут быть получены оптические поляризаторы в виде гибких поляризующих пленок, в том числе самоклеющихся.

При изготовлении заявляемого оптического поляризатора на основе смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть также использованы различные клеи, в том числе поливинилбутираль, для получения разного рода ламинированных структур, например триплексных стекол или многослойных пленок, что представляет интерес для автомобильной промышленности и архитектуры.

Для изготовления заявляемого оптического поляризатора могут быть использованы водные, водно-органические и органические растворы смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, которые могут быть приготовлены либо постепенным увеличением концентрации разбавленных растворов (например, с помощью испарения или мембранной ультрафильтрации), либо путем растворения сухих несимметричных солей дихроичных анионных красителей в соответствующем растворителе (вода, смесь воды со спиртами, биполярными апротонными растворителями типа ДМФА или ДМСО, целлозольвами, этилацетатом и другими смешивающимися с водой растворителями) до необходимой концентрации.

В зависимости от способа формирования ПП используют растворы красителей с концентрацией 1-30%.

При использовании способа [2] на предварительно натертую в требуемом направлении поверхность подложки целесообразно наносить более разбавленные растворы, тогда как при формировании ПП без предварительного натирания подложки с помощью механического ориентирования по методу [4] используют более концентрированные растворы красителей, в том числе образующие стабильную лиотропную жидкокристаллическую фазу.

Также как и в случае [4] механическое упорядочение стабильных ЛЖК композиций на основе смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, может быть осуществлено под действием сил, вызывающих деформацию натяжения на мениске, образующемся при расклиниваемом отрыве одной поверхности от

другой, между которыми распределен слой ЛЖК, или при наложении сдвигового усилия что может быть осуществлено одновременно с нанесением ЛЖК на поверхность подложки.

Ориентирование ЛЖК на поверхности подложки под действием сдвигового усилия может осуществляться при нанесении ЛЖК с помощью фильеры или ракеля, последний может быть ножевого или цилиндрического типа.

Растворы смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, дополнительно могут содержать помимо смешивающихся с водой органических растворителей неионогенные поверхностно-активные вещества, связующие и пленкообразующие реагенты, в качестве которых могут быть использованы поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриловая кислота и ее эфиры, полиакриламид, полиэтиленоксид и полиэтиленгликоли, полипропиленгликоль и их сополимеры, этиловый и оксипропиловый эфиры целлюлозы, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы и т.п.

Кроме того, для повышения устойчивости растворы смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут содержать гидротропные добавки из ряда амидов, например диметилформамид, алкиламида фосфорной кислоты, мочевины и ее N-замещенные производные, N-алкилпирролидон, дициандиамида, а также их смеси и смеси амидов с гликолями.

Для получения растворы смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, могут быть использованы несколько методов.

Один из способов заключается в последовательной ступенчатой нейтрализации разбавленных растворов соответствующих кислотных форм дихроичных анионных красителей с помощью различных оснований, в качестве которых могут быть использованы гидроокиси металлов, алифатические или гетероциклические аминов или гидроокисей тетразамещенных катионов аммония. Используемые кислоты красителей предварительно очищают от минеральных солей, например промывают с помощью соляной кислоты с последующей сушкой при 100°C.

Другой метод получения заключается в нагревании растворов аммонийных солей дихроичных анионных красителей с рассчитанным количеством соответствующего основания при температуре выше 60°C, при которой выделяющийся аммиак улетает и образуется соответствующая смешанная соль, в которой в качестве одного из катионов будет аммонийный. Могут быть также использованы обычные реакции обмена катионов с использованием ионнообменных смол или мембранной технологии.

Третий более универсальный способ, пригодный для получения несимметричных солей дихроичных красителей, содержащих органические катионы, заключается в обмене различных ионов с использованием методов мембранной технологии, которые позволяют также осуществлять одновременно и очистку растворов дихроичных красителей.

Как видно из приведенной таблицы использование несимметричных солей дихроичных анионных красителей позволяет не только расширить ассортимент красителей, на основе которых можно изготавливать оптические поляризаторы, основанные на поляризующих покрытиях, но и значительно улучшить поляризационные характеристики, в частности увеличить дихроичное отношение по сравнению с известными поляризаторами.

Таблица

Характеристики дихроичных поляризаторов света

No	Краситель	Формула	Дихроичное отношение D_{\perp}/D_{\parallel}
1.	Прямой желтый светопрочный O	(II), $f = g = 0$; $X = X' = SO_2$; $M = (OHCH_2CH_2)_3NH$; $n = 3$; $M_1 = NH_4$; $m = 3$.	15.0
		(I)*, $M = NH_4$; $n = 6$	10.0
2.	Смесь дисульфокислот дибензимидазолов нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты	(II), f и $g = 0$; $X = X' = SO_2$; $n = 1$; $M = (OHCH_2CH_2OCH_2CH_2)_2NH_2$; $M_1 = NH_4$; $m = 1$.	16.0
		(I)*, $M = NH_4$; $n = 6$	10.0
3.	3-хлориндантрон-4,4'-дисульфокислота	(II), f и $g = 0$; $n = 1$; $X = X' = SO_2$; $M = Cs$; $m = 1$; $M_1 = NH_4$.	35.0
		(I)*, $M = NH_4$; $n = 6$	23.0
4.	С.И. прямой желтый 73	(II), f и $g = 0$; $X = SO_2$, $n = 2$; $M = N$ -метилпиридиний; $m = 2$; $X' = CO$, $M_1 = NH_4$.	14.0
		(I)*, $M = NH_4$, $n = 4$	8.0
5.	Трисульфокислота тиюиндиго (малиновый)	(II), f и $g = 0$; $X = X' = SO_2$; $M =$ октиламмоний; $n = 1$; $M_1 = Na$; $m = 2$	16.0
		(I)*, $M = NH_4$, $n = 3$	0
6.	Смесь дисульфокислот дибензимидазолов перилен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты	(II), f и $g = 0$; $n = 1$; $X = X' = SO_2$; $M =$ N-метилтиазолиний; $m = 1$; $M_1 = NH_4$.	17.0
		(I)*, $M = NH_4$, $n = 2$	10.0
7.	Кислотный ярко-синий антрахиноновый	(II), f и $g = 0$; $n = 1$; $X = X' = SO_2$; $M =$ $(NH_2CH_2CH_2NHCH_2CH_2)_2NH_2$; $m = 1$; $M_1 = NH_4$.	18.5
		(I)*, $M = NH_4$, $n = 2$	3.0
8.	С.И. 43320 Кислотный ярко-синий	(II), $n = m = 0$; $X = X' = SO_2$; $Z = NH$, $p = 1$; $M = (OHCH_2CH_2)_3NH$; $f = 1$; $M_1 = NH_4$; $g = 1$	19.0
		(I)*, $M = NH_4$, $n = 2$	2.0

№	Краситель	Формула	Дихроичное отношение D_I/D_{II}
9.	Активный ярко-фиолетовый IT	(II), $f=0$; $n=2$; $X=SO_2$; $M=NH_4$; $m=0$; $Z=SO_2$, $p=2$; $X=OSO_2$; $M_1=K$; $g=1$ (I)*, $M=NH_4$, $n=3$	15.0 0
10.	Активный ярко-голубой 2КТ	(II), $f=0$; $n=1$; $X=SO_2$; $M=$ $(OHCH_2CH_2)_3NH$; $m=0$; $g=1$; $Z=SO_2$, $p=2$; $X=OSO_2$; $M_1=NH_4$; (I)*, $M=NH_4$, $n=3$	16.0 5.0
11.	Активный желтый 13-181	(II), $n=0$; $f=1$; $Z=SO_2NH$, $p=2$; $X=X'=OSO_2$; $M=$ $(OHCH_2CH_2)_3NH$; $m=0$; $g=1$; $M_1=$ NH_4 ; (I)*, $M=NH_4$, $n=2$	14.0 3.5
12.	С.1. 14865 Кислотный черный 3М	(II), f и $g=0$; $X=X'=SO_2$; $M_1=N$ - метилтиазолиний; $n=1$; $M=NH_4$; $m=1$ (I)*, $M=NH_4$, $n=2$	15.0 3.0

* Прототип

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Оптический поляризатор, включающий подложку и нанесенное на нее одно или несколько поляризующих покрытий, отличающееся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, общей формулы:

$(M_1^+ OX'^-)_m [M_1^+ OX'-(CH_2)_p-Z]_g \{ \text{Хромоген} \} [-Z-(CH_2)_p-XOM^+]_f (-XOM^+)_n$, где:

- Хромоген - хромофорная система красителя;
- $Z = SO_2NH, SO_2, CONH, CO, O, S, NH, CH_2$;
- $p = 1 - 10$;
- $f = 0-9$; $g = 0-9$;
- $n = 0-9$, $m = 0-9$,
- $n + f = 1-10$; $m + g = 1-10$;
- $X, X' = CO, SO_2, OSO_2, PO(OM^+)$;
- $M \neq M_1, M, M_1 = H$; неорганический катион типа $NH_4, Li, Na, K, Cs, Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co$ и т.п.; органический катион типа $RNH_3, RR'NH_2, RR'R''NH, RR'R''R^*N, RR'R''R^*P$ где $R, R', R'', R^* =$ алкил или замещенный алкил, типа $CH_3, ClC_2H_4, HOC_2H_4, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5CH_2$, замещенный фенил или гетероарил, $YH-(CH_2-CH_2Y)_k-CH_2CH_2-$, $Y = O$ или NH , $k=0-10$;
- гетероароматический катион типа N-алкилпиридиния, N-алкилхинолиния, N-алкилимидазолия, N-алкилтиазолия и т.п.;
- или их смесей.

2. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда красителей, способных к образованию лиотропной жидкокристаллической фазы.

3. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

4. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса прямых красителей.

5. Оптический поляризатор согласно п. 1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса активных красителей.

6. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из класса кислотных красителей.
7. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель выбран из ряда сульфокислот полициклических красителей.
8. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере один дихроичный анионный краситель является люминесцентным.
9. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие дополнительно содержит модификатор, в качестве которого могут быть гидрофильные и/или гидрофобные полимеры различного типа, включая жидкокристаллические, кремнийорганические; пластификаторы и лаки, включая кремнийорганические, а также неионогенные поверхностно-активные вещества.
10. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что по крайней мере одно поляризующее покрытие состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации.
11. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что является многослойным и содержит по крайней мере два нанесенных друг на друга поляризующих покрытий, каждое из которых состоит из нескольких фрагментов произвольной формы, которые могут отличаться цветом и направлением вектора поляризации, при этом цвет и направление вектора поляризации разных слоев могут не совпадать.
12. Оптический поляризатор согласно п.11, отличающийся тем, что между поляризующими покрытиями дополнительно содержит слои из прозрачных бесцветных или окрашенных материалов.
13. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что между подложкой и поляризующим покрытием дополнительно содержит ориентирующий слой, который может быть сформован как из неорганических материалов, так и на основе различных полимеров.
14. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что между подложкой и по крайней мере одним поляризующим покрытием дополнительно содержит диффузно отражающий слой, который может служить одновременно в качестве электропроводящего слоя.
15. Оптический поляризатор согласно п.1, отличающийся тем, что в качестве подложки содержит двулучепреломляющую пластину или пленку, а поляризующее покрытие сформировано под углом 45° к основной оптической оси подложки.

Источники информации, принятые во внимание при составлении заявки:

1. Пат. США 5,007,942, кл. G 02 В 5/30, опубл. 1991
2. Пат. США 2,544,659; кл. 350-148, опубл. 11 марта 1951 г.
3. Пат. Японии 1-183602 (А), кл. G 02 В 5/30, G 02 В 1/08, опубл. 21 июля 1989 г.
4. Заявка РСТ WO 94/28073, кл. С 09В 31/147, опубл. 8 декабря 1994 г. - прототип
5. Заявка на патент РФ 95117403, кл. G 02 В 5/30; БИ 26 (1997), с. 239.
6. J.Cognard. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 1, 1982.

Оптический поляризатор

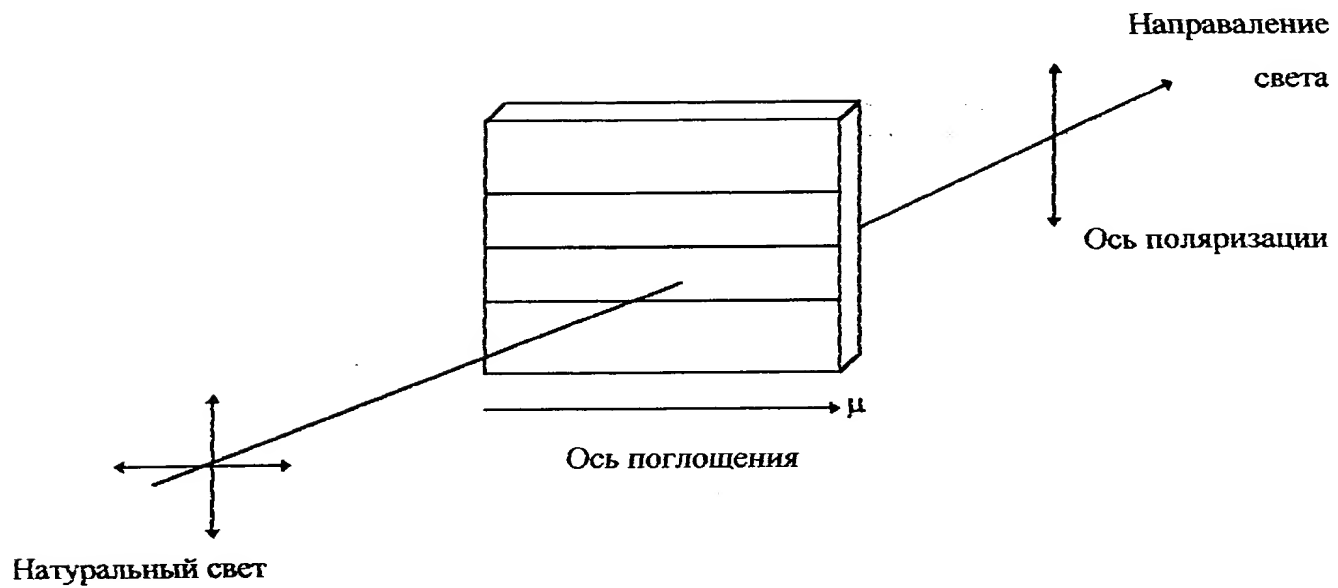


Рис. 1. Функция поляризатора света

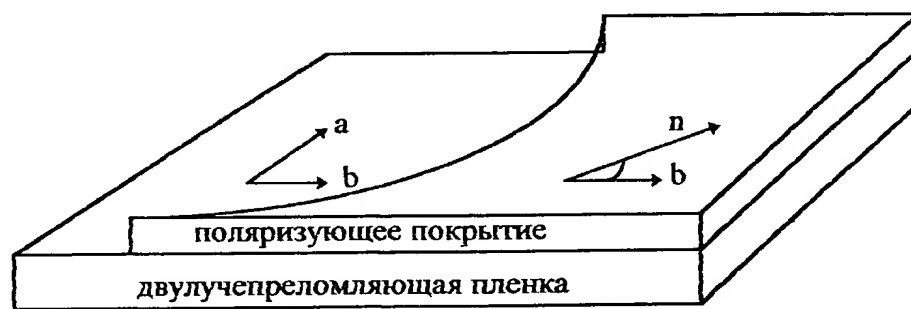


Рис. 2

РЕФЕРАТ

Оптический поляризатор

Изобретение относится к оптике, а именно, к оптическим поляризаторам, которые могут быть использованы в производстве поляризационных пленок и стекол, в том числе ламинированных для автомобильной промышленности, строительства и архитектуры. Кроме того, заявляемые ДПС могут быть также использованы в производстве ЖК дисплеев и индикаторов.

Задачей настоящего изобретения является улучшение поляризационных характеристик, в частности увеличение дихроичного отношения поляризаторов по сравнению с известными поляризаторами на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы, а также расширение ассортимента красителей, пригодных для изготовления высокоэффективных оптических поляризаторов.

Поставленная задача решается благодаря использованию при изготовлении оптического поляризатора в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающего двулучепреломляющего слоя, сформированного из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы.

В качестве дихроичного красителя заявляемый оптический поляризатор может содержать красители, выбранные из класса: азокрасителей, антрахиноновых, полициклических, индигоидных и др., относящиеся в свою очередь к разряду прямых, активных, кислотных, металлокомплексных и т.п.

Таким образом, заявляемый оптический поляризатор представляет собой подложку с нанесенным на нее по крайней мере одним поляризующим покрытием (ПП), сформированным из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы которые могут обеспечивать поляризацию не только в видимой части спектра, но и в УФ области, а также ближней ИК области.

ПП представляет собой анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, в котором плоскости хромофорных систем молекул дихроичного красителя и лежащие в них дипольные моменты оптического перехода однородно ориентированы относительно направления, которое задается либо поверхностной анизотропией, либо направлением механической ориентации, либо под воздействием электростатических, магнитных или электромагнитных полей.

Существенным отличием настоящего изобретения является то, что оптический поляризатор содержит в качестве по крайней мере одного поляризующего покрытия анизотропно поглощающий двулучепреломляющий слой, сформированный из смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы.

Применение смешанных солей позволяет регулировать гидрофобно-гидрофильный баланс с молекуле дихроичного анионного красителя, что имеет большое значение для образования лиотропной жидкокристаллической (ЛЖК) фазы. Так, создание определенного гидрофобно-гидрофильного баланса является одним из условий образования из таких молекул красителя надмолекулярных агрегатов, при достижении определенной концентрации которых раствор переходит в упорядоченное жидкокристаллическое состояние.

Особенно сильное влияние на гидрофильно-гидрофобный баланс наблюдается при использовании в качестве одного из катионов органического иона. За счет этого удается получать стабильные лиотропные жидкокристаллические фазы и для растворов красителей, которые в виде симметричных солей или кислот не способны к образованию ЛЖК фазы.

Помимо воздействия на гидрофильно-гидрофобный баланс природа катиона оказывает сильное влияние на растворимость дихроичных анионных красителей в различных растворителях, что в свою очередь безусловно влияет и на размер агрегатов, и на процесс образования ЛЖК фазы.

Таким образом, варьирование двух факторов - гидрофильно-гидрофобного баланса и растворимости и растворимости смешанных солей дихроичных анионных красителей, содержащих различные катионы, позволяет регулировать как процесс образования, так и тип ЛЖК фазы. От этого в свою очередь зависит и степень молекулярной упорядоченности и, следовательно поляризационные характеристики ПП, образующегося после нанесения ЛЖК композиции на поверхность подложки с последующим удалением растворителя.

Перечисленные особенности позволяют:

- во-первых, значительно расширить круг красителей, которые могут быть использованы для изготовления оптических поляризаторов на основе поляризующих покрытий;
- во-вторых, улучшить поляризационные характеристики, в частности увеличить дихроичное отношение оптических поляризаторов на основе красителей, способных к образованию стабильной лиотропной жидкокристаллической фазы.

THIS PAGE BLANK (USPTO)